

(12)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289194

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 23/00
C01G 23/047
H01M 4/02
// H01M 10/40

(21)Application number : 2001-090753

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : OSHIKI MASAYUKI
ARAI YOSHIYUKI
YAMAWAKI TETSUYA
NISHIMURA EIJI

(54) TITANIUM DIOXIDE POWDER AS MATERIAL FOR MANUFACTURING LITHIUM ION SECONDARY BATTERY ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, LITHIUM TITANATE AS LITHIUM ION SECONDARY BATTERY ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium titanate ion secondary battery electrode active material, manufacturing method thereof, and material for manufacturing thereof, whose charge/discharge capacity is higher, with high coulomb efficiency, being excellent in cycle life.
SOLUTION: A titanium oxide powder whose primary particle size is 1.0 µm or less while rutilating coefficient is 15–100% is mixed with lithium compound, which is baked to collect a lithium titanate whose primary particle size is 1.0 µm or less, thus providing a lithium titanate as a lithium ion secondary battery electrode active material.

JP 2002-289194 (Partial Translation)

"Titanium dioxide powder as material for manufacturing lithium ion secondary battery electrode active material, lithium titanate as lithium ion secondary battery electrode active material, and manufacturing method thereof"

[Claim 4] The lithium titanate as lithium ion secondary battery electrode active material in accordance with claim 3, characterized by having a primary particle diameter of 0.1 to 0.8 μm and a secondary particle diameter of 1 to 15 μm .

[0005]

[Means for Solving the Problem]

The present inventors have discovered through their researches that the charge and discharge capacity, the coulomb efficiency and the cycle life of the battery are remarkably improved by using, as titanium dioxide (also referred to as TiO_2 hereinafter) as a manufacture raw material of lithium titanate, a titanium dioxide powder having a primary particle diameter (also referred to as BET diameter) of 1.0 μm or less, preferably 0.1 to 0.8 μm , and a rutile ratio of 15 to 100%, and further, by using a fine powder of lithium titanate obtained by baking a mixture of the titanium dioxide powder and a lithium compound and having a primary particle diameter of 1.0 μm or less and preferably 0.1 to 0.8 μm as the

electrode active material of the lithium ion battery. The present inventors have thus completed the invention.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-289194
(P2002-289194A)

(43)公開日 平成14年10月4日(2002.10.4)

| | | | |
|--------------------------|------|--------------|------------------------|
| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | マークト [®] (参考) |
| H 01 M 4/58 | | H 01 M 4/58 | 4 G 0 4 7 |
| C 01 G 23/00 | | C 01 G 23/00 | B 5 H 0 2 9 |
| 23/047 | | 23/047 | 5 H 0 5 0 |
| H 01 M 4/02 | | H 01 M 4/02 | C |
| | | | D |

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-90753(P2001-90753)

(71)出願人 390007227

東邦チタニウム株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号

(22)出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(72)発明者 押木 正行

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦

チタニウム株式会社内

(72)発明者 新井 良幸

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦

チタニウム株式会社内

(74)代理人 100096884

弁理士 未成 幹生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池電極活物質製造原料としての二酸化チタン粉、リチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウムおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 充放電容量が一層高く、クーロン効率も高く、サイクル寿命に優れたチタン酸リチウムイオン二次電池電極活物質と、同活物質の製造方法ならびに同活物質の製造原料を提供する。

【解決手段】 一次粒子径が1.0 μm以下で、かつ、ルチル化率が15～100%の二酸化チタン粉と、リチウム化合物とを混合し、この混合物を焼成して一次粒子径が1.0 μm以下のチタン酸リチウムを採取することにより、リチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウムを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、かつ、ルチル化率が $15\sim100\%$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極活物質製造原料としての二酸化チタン粉。

【請求項2】 一次粒子径が $0.1\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池電極活物質製造原料としての二酸化チタン粉。

【請求項3】 請求項1に記載の二酸化チタン粉とリチウム化合物との混合物を焼成して得られ、その一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウム。

【請求項4】 一次粒子径が $0.1\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ で、かつ、二次粒子径が $1\sim15\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項3に記載のリチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウム。

【請求項5】 一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ (Li/Ti 原子比が $0.68\sim0.82$ 、 X は $3\sim5$ の整数、 Y は $4\sim6$ の整数) で表される化合物の1種または2種以上であって、 X/Y 比が $0.68\sim0.82$ であることを特徴とする請求項3に記載のリチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウム。

【請求項6】 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ を主成分とした結晶化率 90% 以上の化合物であることを特徴とする請求項3に記載のリチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウム。

【請求項7】 請求項1に記載の二酸化チタン粉とリチウム化合物との混合物を焼成し、一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、かつ、ルチル化率が $15\sim100\%$ であることを特徴とするリチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、腕時計等の携帯機器用電源やパソコン等のバックアップ用電源等に用いられるリチウムイオン二次電池の電極活物質として好適なチタン酸リチウムおよびその製造方法ならびにその原料としての二酸化チタンに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年電子機器の小型軽量化が進み、そのような機器の駆動用またはバックアップ用の電源である二次電池にも、小型かつ軽量で、しかも、高エネルギー密度のものが切望されている。また、最近環境保護のため電気自動車用や家庭での夜間電力貯蔵用等、より大容量の蓄電システムの開発が急務となっている。そこで本出願人は、リチウム二次電池材料電極活物質として、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ (ときには $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で表される) で表されるチタン酸リチウムに注目し、この材料の開発を継続中であって、特開2000-17090号公報に開示されているように、チタン酸リチウム

材料の改良技術を開発している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来公知のチタン酸リチウム材を電極活物質に採用した電池では、初期放電容量がある程度高くても、サイクル寿命が短い、あるいはサイクル寿命が長くても充放電容量が大きくなり、クーロン効率が低い等、総合面で実用上十分とは言えなかつた。

【0004】 本発明は上記課題を解決するためになされたものであつて、本発明の目的は以下の通りである。

(1) 充放電容量が一層高く、クーロン効率も高く、サイクル寿命に優れたチタン酸リチウムイオン二次電池電極(正極または負極)活物質の提供。

(2) 同活物質の製造方法の提供。

(3) 同活物質の製造原料の提供。

なお、以下の説明において「チタン酸リチウム」を「目的物質」と表現する場合がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者の研究によれば、チタン酸リチウムの製造原料としての二酸化チタン(以下 TiO_2 で表すことがある)として、一次粒子径(BET径とも言う)が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ であつて、ルチル化率が $15\sim100\%$ の二酸化チタン粉を用い、さらに、該二酸化チタン粉とリチウム化合物との混合物を焼成して得た一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ のチタン酸リチウムの微粉をリチウムイオン電池電極の活物質として用いると、電池の充放電容量、クーロン効率、サイクル寿命が著しく高まることを発見し、本発明の完成に至った。

【0006】 本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、第1の発明に係るリチウムイオン二次電池電極活物質製造原料としての二酸化チタン粉は、一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、かつ、ルチル化率が $15\sim100\%$ であることを特徴とする。また、第2の発明に係るリチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウムは、第1の発明の二酸化チタン粉とリチウム化合物との混合物を焼成して得られ、その一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。また、第3の発明に係るリチウムイオン二次電池電極活物質としてのチタン酸リチウムの製造方法は、第1の発明の二酸化チタン粉とリチウム化合物との混合物を焼成し、一次粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、かつ、ルチル化率が $15\sim100\%$ であることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明についてより詳しく説明する。本発明の目的物質であるチタン酸リチウムは、リチウムイオン二次電池電極の活物質として使用されるものであつて、基本的には一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ で表わされ、 Li/Ti 原子比は $0.68\sim0.8$

2、Xは3~5、Yは4~6の範囲にあり、具体的には、 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_{z+}$ ($\text{Li}_{1-x} \text{Ti}_y \text{O}_z$ あるいは $\text{Li} [\text{Li}_{1-x} \text{Ti}_y] \text{O}_z$ で表される場合がある) で表されるスピネル型の結晶構造を有する単相のチタン酸リチウムを主成分とするもので、部分的に $\text{Li}_2 \text{TiO}_3$ や TiO_2 が混じっていても良く、単相化率で言えば90%以上のものである。

【0008】(1) 出発原料

本発明のチタン酸リチウムを製造する原料は、以下に述べるリチウム化合物と二酸化チタン粉（以下 TiO_2 粉と表す）である。原料であるリチウム化合物は、塩、酸化物、水酸化物のいずれでも良く、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム、蔴酸リチウム、酢酸リチウムが挙げられ、これらから選択される1種または2種以上が使用されるが、これらに限定されるものではない。該リチウム化合物は、後述する TiO_2 粉とともに焼成するために、 TiO_2 粉との均一な接触が図られなければならない。該リチウム化合物と TiO_2 粉との乾式混合粉を焼成する場合、使用するリチウム化合物の平均粒径（レーザー光散乱法によるメジアン径）が $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下の粉が好適である。とりわけ炭酸リチウム粉の場合、予め十分に粉碎して上記平均粒径にしておく。別の混合手段として、例えば水酸化リチウムを水溶液としておき、これを TiO_2 粉に含侵させておき、これを予備乾燥し、焼成すると好ましい目的物を得ることができる。全般に、使用するリチウム化合物は純度99.0重量%、好ましくは99.5重量%以上のものが良い。

【0009】(2) 二酸化チタン粉 (TiO_2 粉)

一方の原料である本発明の TiO_2 粉は、その一次粒子径（BET法による）が $1.0 \mu\text{m}$ 以下で、ルチル化率が15~100%の粉である。該原料としての TiO_2 粉の一次粒子径が、生成物であるチタン酸リチウムの電池特性に大きな影響をもたらす。具体的には $1.0 \mu\text{m}$ より小さい一次粒子径の TiO_2 粉を使用して製造したチタン酸リチウムは、初期放電容量およびサイクル充放電容量が非常に高く、かつクーロン効率も極めて高い性能を発揮する。とりわけ一次粒子径が $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の TiO_2 粉を用いて製造したチタン酸リチウムはサイクル寿命が長い。

【0010】本発明の目的物を製造するには、ルチル化率15%以上の TiO_2 粉が、リチウム化合物との均質混合、結果として一次粒子径が小さなチタン酸リチウムを合成する上で好ましい。とりわけ平均粒径が小さい TiO_2 粉では、リチウム化合物との混合時に、ルチル化率が高い方、具体的には30%以上、がリチウム化合物粉との焼成の際、一次粒子の成長が抑制され、微細な結晶粒が得られ電池特性に優れたチタン酸リチウムが得られる。なお、本発明でのルチル化率は、X線回折分析により、 $2\theta = 27.5^\circ$ (ルチル型) と同 25.4°

(アナターゼ型) における回折積分強度を検量線に基づき求め、その相対値をルチル化率と称する。

【0011】(3) チタン酸リチウムの合成

チタン酸リチウム化合物の合成に当たっては、上記リチウム化合物と TiO_2 粉とを、チタン酸リチウムの Li/Ti 比（原子比）の目標値、例えば $0.68 \sim 0.82$ の範囲から選択される値に合わせて、両原料を計量して混合する。両原料の混合には、振動ミル、ボールミル等が適宜使用される。該原料混合物は、パルク状のまま、あるいは $0.5 \text{ t}/\text{cm}^2$ 程度の圧力で圧縮して成形体として焼成に供される。別の混合手段として、上記混合粉を水あるいは水系媒体 $10 \sim 50$ 重量%のスラリーにして十分攪拌した後、加熱あるいはスプレー噴霧によって乾燥させ、これを焼成に供しても良い。あるいは、水に溶解しやすいリチウム化合物を水溶液にしてこれを TiO_2 粉に含浸させ、乾燥後に焼成しても良い。

【0012】焼成については、第1段階ではやや低い温度で仮焼し、次いで第2段階として温度を高めて焼成する方法（本焼成）、あるいは一定の温度に保持して連続焼成する方法のいずれかを採用すれば良い。仮焼条件としては、温度 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ で、30分~5時間程度加熱が好ましい。本焼成は $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 、好ましくは $720 \sim 950^\circ\text{C}$ に加熱するか、仮焼生成物を炉から取り出して成形体を破碎しながら再混合し、これを再度成形体にして上記本焼成の温度に加熱する。焼成温度は原料 TiO_2 粉の粒子径に関係するようであつて、概して TiO_2 粉の一次粒子径が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の場合は、焼成温度は $700 \sim 850^\circ\text{C}$ 、一次粒子径が $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の TiO_2 粉の場合は、焼成温度は $800 \sim 950^\circ\text{C}$ が、目的物であるチタン酸リチウムの一次粒子径、純度（単相化度と言ふ）、ひいては電池特性面から好ましい。

【0013】焼成温度が 950°C を超えると焼成過程で焼結が進行し、一次粒子径が大きくなりすぎる危険性がある。

【0014】焼成の目安であるが、焼成温度と時間は、 TiO_2 残留度に基づき選定すると好ましい。すなわち、焼成生成物の TiO_2 の粉末X線回折ピーク（27°）での強度の、 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_{z+}$ の粉末X線回折ピーク（18°）での強度に対する割合、すなわち相対強度比（以下「 TiO_2 残留度」と言う）が0.1以下、好ましくは0.05以下になるように焼成するのが好ましい。単相化率 [$(1 - \text{TiO}_2 \text{ 残留度}) \times 100$] で表せば、90%以上、好ましくは95%である。焼成雰囲気は、酸素、空気、窒素、アルゴン等から適宜選択すれば良いが、とりわけ窒素あるいはアルゴンガスが、焼成して得たチタン酸リチウムのサイクル寿命が長く、電池特性に優れる観点から好ましい。

【0015】(4) チタン酸リチウム

このようにして得られたチタン酸リチウムは、焼成炉か

ら取り出し、冷却後、必要に応じ解碎し、さらに必要に応じて粉碎や分級等の手段により目的の一次粒子径のチタン酸リチウムを採取する。さて、本発明のリチウムイオン電池電極活物質の特徴は、上記 TiO_2 粉を焼成して得た、一次粒子径が $1\sim 0.8\mu m$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 0.8\mu m$ である。さらに好ましい態様は一次粒子径 $0.1\sim 0.6\mu m$ であるとともに、電極形成時の取り扱い容易性の面から平均粒径（二次粒子径）が $1\sim 30\mu m$ 、より好ましくは $3\sim 20\mu m$ のものである。焼成品から目的とするチタン酸リチウム粉を得るには、焼成品を弱く解碎する程度で十分であるが、解碎した後に篩別して平均粒径を調節するか、あるいは粉碎等の適宜手段によれば良い。

【0016】本発明のチタン酸リチウム粉の重要な点は、“特定の TiO_2 粉”を用いて得た“特定のチタン酸リチウム”であり、これを活物質に使用した場合、電池特性（容量とサイクル特性）が一段と向上するのである。

【0017】以上の説明で明らかなように、本発明の好ましい実施態様は以下の通りである。

①チタン酸リチウム原料としての TiO_2 粉が、一次粒子径が $0.1\sim 0.8\mu m$ 、平均粒径が $1\sim 30\mu m$ 、ルチル化率が $15\sim 100\%$ である。

②チタン酸リチウムとしては、一次粒子径が $0.1\sim 0.8\mu m$ 、平均粒径が $1\sim 30\mu m$ 、ルチル化率が $15\sim 100\%$ の TiO_2 粉をリチウム化合物とともに焼成して得たものであって、一次粒子径が $0.1\sim 0.8\mu m$ である。

③上記チタン酸リチウムの一次粒子径が $0.1\sim 0.6\mu m$ である。

④上記チタン酸リチウムを製造するに当たり、一次粒子径が $0.1\sim 0.8\mu m$ 、ルチル化率が $15\sim 100\%$ の TiO_2 粉をリチウム化合物とともに焼成し、一次粒子径が $0.1\sim 0.8\mu m$ 、平均粒径が $1\sim 30\mu m$ のチタン酸リチウム粉を採取する。

【0018】次に、本発明のチタン酸リチウムを用いた二次電池について説明する。上記本発明のチタン酸リチウム粉に公知の導電剤やバインダーを混合し、正極または負極とする。導電材としては、例えば黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維粉等が用いられる。バインダーとしては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素系高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレーンプロピレンラバー等を挙げることができる。

【0019】該電池は、上記チタン酸リチウムを活物質

として使用した負極または正極と、電解質とから構成される。電解質は溶媒とリチウム塩から構成され、溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ニトロメタン等から適宜選択される。リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ 等を挙げができる。

【0020】以上のように、本発明の TiO_2 粉によって本発明のチタン酸リチウム活物質が得られ、このチタン酸リチウムをリチウムイオン二次電池の正極材または負極材として使用することによって、放電容量が高く、充放電サイクル特性が極めて良好なリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳しく説明する。

【実施例1】原料として、表1に示す試料番号「TO-1」の二酸化チタン粉末（東邦チタニウム（株）製、純度99.9%）と、純度99.0%の炭酸リチウム粉末（和光純薬工業（株）製）とを、 Li/Ti 比0.80となるように秤量採取した。両粉末を水スラリー化（25重量%）してこれをポールミル中で2時間攪拌した後、120度で乾燥させた。乾燥した混合粉を焼成炉に挿入し、窒素気流中で750℃で4.5時間保持（仮焼）した後、850℃と950℃の2段階で合計4時間焼成（本焼成）した。次いで、焼成品を乳鉢で解碎し、これをポールミルで15時間粉碎し、表2に示す試料番号「LTO-1」のチタン酸リチウムを得た。また、X線回折によるLTO-1の格子定数は 8.365 \AA であった。

【0022】

【表1】
原料としての TiO_2 粉の性状

| 試料番号 | BET比表面積(m^2/g) | 一次粒子径(μm) | 平均粒径(μm) | ルチル化率(%) |
|------|--------------------|-----------|----------|----------|
| TO-1 | 6.6 | 0.2 | 0.79 | 99 |
| TO-2 | 14.1 | 0.1 | 0.32 | 19 |
| TO-3 | 2.4 | 0.6 | 1.73 | 93 |
| TO-4 | 17.1 | 0.1 | 0.43 | 75 |
| TO-5 | 0.8 | 1.8 | 6.1 | 99 |

【0023】

【表2】

7
チタン酸リチウムの性状

| | 試料番号 | 用いた原料 | BET比表面積 (m ² /g) | 一次粒子径 (μm) | 平均粒径 (μm) | 単相化率 (%) |
|------|-------|-------|--------------------------------|---------------|--------------|-------------|
| 実施例1 | LTO-1 | TO-1 | 11.4 | 0.15 | 0.46 | 96.4 |
| 実施例2 | LTO-2 | TO-2 | 10.2 | 0.17 | 0.49 | 95.3 |
| 実施例3 | LTO-3 | TO-3 | 4.3 | 0.40 | 1.14 | 95.1 |
| 実施例4 | LTO-4 | TO-4 | 4.9 | 0.35 | 14.6 | 95.0 |
| 実施例5 | LTO-5 | TO-4 | 6.3 | 0.27 | 7.58 | 96.7 |
| 比較例1 | LTO-6 | TO-5 | 1.0 | 17.0 | 7.5 | 97.4 |
| 比較例2 | LTO-7 | TO-5 | 3.8 | 0.45 | 2.1 | 97.1 |
| 比較例3 | LTO-8 | TO-5 | 8.0 | 0.22 | 0.61 | 95.6 |

【0024】なお、表2の各物性は次のようにして求めた。

・BET比表面積（一次粒子の比表面積）
分析装置としてユアサイアイオニクス社製：マルチソープ16型を用い、窒素ガス吸着法により測定した。

・一次粒子径
BET比表面積値に基づき、粒子を球形とみなして算出した。

・平均粒径
分析装置として堀場製作所社製：LA700を用い、レーザー光散乱方式により体積基準による50%値(D50)を求め、これを平均粒径とした。

【0025】[実施例2] 原料として、表1に示す試料番号「TO-2」の二酸化チタン粉末（東邦チタニウム（株）製、純度99.9%）を用いた以外は実施例1と同様にして、表2に示す試料番号「LTO-2」のチタン酸リチウムを得た。X線回折によるLTO-2の格子定数は8.364Åであった。

【0026】[実施例3] 原料として、表1に示す試料番号「TO-3」の二酸化チタン粉末（東邦チタニウム（株）製、純度99.9%）を用い、本焼成を900°Cで4時間の1段階とし、さらに焼成後のボールミルによる粉碎時間を5時間とした以外は、実施例1と同様にして、表2に示す試料番号「LTO-3」のチタン酸リチウムを得た。X線回折によるLTO-3の格子定数は8.363Åであった。

【0027】[実施例4] 原料として、表1に示す試料番号「TO-4」の二酸化チタン粉末（東邦チタニウム（株）製、純度99.9%）を用いた以外は実施例1と同様にして、表2に示す試料番号「LTO-4」のチタン酸リチウムを得た。X線回折によるLTO-4の格子定数は8.364Åであった。

【0028】[実施例5] 水酸化リチウムの15重量%水溶液に、表1の二酸化チタン粉末「TO-4」を加え、超音波により攪拌し、スラリーをスプレーにより190°Cの熱風で噴霧し、造粒・乾燥した。次いで、窒素雰囲気下にて750°Cで4時間焼成した。得られた焼成品を解碎して表2に示す試料番号「LTO-5」のチタン酸リチウムを得た。X線回折によるLTO-5の格子定数は8.363Åであった。

定数は8.363Åであった。

【0029】[比較例1] 原料として、表1に示す試料番号「TO-5」の二酸化チタン粉末（東邦チタニウム（株）製、純度99.9%）と、純度99.0%の炭酸リチウム粉末（和光純薬工業（株）製）とを、Li/Ti比0.80となるように秤量採取した。両粉末を水スラリー化（25重量%）してこれをボールミル中で2時間混合した後、120度で乾燥させた。乾燥した混合粉を焼成炉に挿入し、窒素気流中で750°Cで4.5時間保持（仮焼）した後、900°Cで本焼成した。次いで、焼成品を乳鉢で解碎し、篩別して篩下を採取し、表2に示す試料番号「LTO-6」のチタン酸リチウムを得た。X線回折によるLTO-6の格子定数は8.369Åであった。

【0030】[比較例2] 比較例1のLTO-5をボールミルで4時間粉碎し、表2に示す試料番号「LTO-7」のチタン酸リチウムを得た。X線回折によるLTO-7の格子定数は8.368Åであった。

【0031】[比較例3] 比較例1のLTO-5をボールミルで20時間粉碎し、表2に示す試料番号「LTO-8」のチタン酸リチウムを得た。X線回折によるLTO-8の格子定数は8.367Åであった。

【0032】リチウムイオン電池特性の評価—上記実施例1および2、上記比較例1～3のチタン酸リチウム粉末について、以下の条件でリチウムイオン電池特性を評価した。

・試験極の作成
チタン酸リチウム粉末、アセチレンブラックおよびPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粉末を、重量比で8.5:1.1:0.4の割合で混練し、この混練物をチタン網上で加圧成形した後、減圧乾燥して試験極（負極）とした。

・評価用電池の作成

正極となる対極にリチウムアルミニウム合金、参照極にリチウム箔を使用し、ポリエチレン製細孔膜からなるセパレータとともに三極セルを組み立てた。電解液には、PC（プロピレンカーボネート）、EC（エチレンカーボネート）およびDME（1,2-ジメトキシエタン）を体積比で1:1:1の割合で混合した溶媒に、電

解質としてLiPF₆を1モル／1の濃度に溶解して調整したものを用いた。

・充放電容量の測定

電流密度をチタン酸リチウムの1.0 g当たり35mAとし、カットオフ電位を充電時2.5V、放電時1.2Vとして、30℃のアルゴン雰囲気下で行った。充放電*

電池特性

* 操作を繰り返し行い、得られた充放電曲線から充電容量、放電容量および充電容量に対する放電容量の割合であるクーロン効率を求めた。その結果を表3および図1に示す。

【0033】

【表3】

| | 試料番号 | 初期放電容量 (mAh/g) | 10サイクル目 | | | 20サイクル目 | | |
|------|-------|-------------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|---------------|
| | | | 充電容量 (mAh/g) | 放電容量 (mAh/g) | クーロン効率 (%) | 充電容量 (mAh/g) | 放電容量 (mAh/g) | クーロン効率 (%) |
| 実施例1 | LTO-1 | 155 | 154 | 154 | 100 | 152 | 152 | 100 |
| 実施例2 | LTO-2 | 150 | 158 | 155 | 99 | 158 | 154 | 97 |
| 比較例1 | LTO-6 | 130 | 122 | 120 | 98 | 125 | 123 | 98 |
| 比較例2 | LTO-7 | 132 | 135 | 132 | 98 | 134 | 132 | 99 |
| 比較例3 | LTO-8 | 125 | 135 | 131 | 97 | 134 | 130 | 97 |

【0034】表3から明らかなように、比較例3(LTO-7)の一次粒子径は0.27μmであって実施例1～4(LTO-1～4)とほぼ同じであるが、初期放電容量、10～20サイクル目での充放電容量は134～135mAh/g以下であった。これに比べ、本発明のTiO₂粉(表1のT0-1およびT0-2)を用いて製造した本発明のチタン酸リチウム粉(例えばLTO-1およびLTO-2)は、初期放電容量、10～20サイクル目での充放電容量のいずれも150mAh/g以上の高い容量を示し、クーロン効率も100%近い性能を発揮した。

【0035】図2に示すように、比較例1～3(LTO-6～8)は、初期放電容量は130～140mAh/gであるが、5サイクル程度で急激に容量が低下した。一方、本発明のTiO₂粉を用いて製造した本発明のチタン酸リチウム粉を用いた電池では、高い容量が維持されている。また、粉碎により平均粒径を小さくした比較例2および3(LTO-7, 8)は、粉碎していない比較例1(LTO-6)に比べて、初期放電容量およびサイクル特性がともに優れている。しかしながら、反応生

成物を粉碎することによる向上効果よりも、原料としてのTiO₂粉の選択効果の方が大きい。

【0036】このように、原料としてのTiO₂粉の一次粒子径は、その反応生成物であるチタン酸リチウムの電池特性に予期しない影響を及ぼす。したがって、原料TiO₂粉と反応生成物の選択により、生成物であるチタン酸リチウムの電池電極活物質としての性能が飛躍的に向上する。

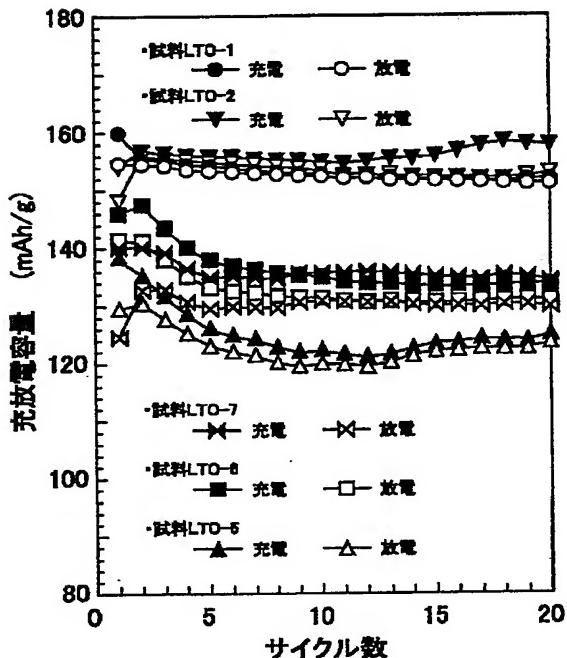
【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、原料の二酸化チタン粉の一次粒子径およびルチル化率と、同原料を用いて生成したチタン酸リチウムの一次粒子径を適宜な範囲に限定したことにより、充放電容量が一層高く、クーロン効率も高く、サイクル寿命に優れたチタン酸リチウムイオン二次電池電極活物質を得ることができるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で行った充放電容量の測定値を示す線図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.
// H01M 10/40

識別記号

F I
H01M 10/40テマコード(参考)
Z(72) 発明者 山脇 徹也
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
チタニウム株式会社内Fターム(参考) 4G047 CA02 CA06 CB04 CC03 CD04
5H029 AJ05 AJ06 AK03 AL03 AL12
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ02 CJ08 CJ12 DJ16 EJ03
EJ05 HJ00 HJ02 HJ05 HJ13
5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CB03
FA17 GA02 GA10 GA12 HA00
HA02 HA05 HA13(72) 発明者 西村 栄二
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
チタニウム株式会社内